

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004821

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-271085
Filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 9 月 1 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 7 1 0 8 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 7 1 0 8 5
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2220060008
【提出日】 平成16年 9月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/06
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 吉村 恒典
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 安田 博
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 黒河 満
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 古屋 定男
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

正極板および負極板がP b－C a系合金からなる格子体を備え、正極板および負極板の少なくとも一部が電解液より露出した状態で保管し、使用時に電解液を補充して、電解液量を正極板、負極板およびこれら極板を集合溶接するストラップを浸漬するよう設定された所定電解液量とする鉛蓄電池であって、この保管状態における電解液の硫酸濃度を7～27 w t %としたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

保管時の電解液量を所定電解液量の35 w t %以下としたことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

保管時の電解液中にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の硫酸塩を含むことを特徴とする請求項1もしくは2に記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバックアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。鉛蓄電池はアルカリ蓄電池に比較して良好な自己放電特性を有している。しかしながら、その流通過程で長期間保管する間に自己放電が進行し、電池を使用する際に補充電が必要となる場合があった。したがって、鉛蓄電池において自己放電をさらに抑制することは、依然として重要な技術的課題である。

【0003】

一方、鉛蓄電池の正極および負極の格子体として用いる合金として、主にPb-Sb系合金とPb-Ca系合金の2種類があるが、電池の自己放電特性はいずれの合金を用いるかによって大きく変化する。その中でもPb-Sb系合金は铸造性や強度に優れるため、広く用いられているものの、格子体中のSbが自己放電を増大させる。

【0004】

したがって、Pb-Sb系合金を格子体に用いた鉛蓄電池において、特許文献1に示されたような、極板を製造する段階で化成処理を施し乾燥した化成済み極板で電池を組み立て、電池を使用する直前に電解液を注液する方式（乾式即用鉛蓄電池）としたり、化成処理を施していない未化成極板で電池を組み立て、注液して電槽化成した後、電槽内の電解液を排出する方式（湿式即用鉛蓄電池）が用いられてきた。

【0005】

このPb-Sb系合金を用いた鉛蓄電池で用いられる即用式は未使用状態で電池を保管する場合に自己放電を防止できる。しかしながら、一旦注液した後の自己放電は抑制できないという課題が依然として残っている。

【0006】

一方、Pb-Sb系合金に替えてPb-Ca系合金を格子体に用いることにより、鉛蓄電池の自己放電量をPb-Sb系合金を格子体に用いた電池の $1/2 \sim 1/3$ 程度にまで低減することができるものの、電池を保管する温度が高くなるに従い、自己放電量が増大することは免れず、Pb-Ca系合金格子を用いた電池であっても、保管中に補充電が必要となる場合がある。例えば、日本国内を例にとると、空調設備のない倉庫内で電池を保管する場合、夏季には倉庫内の気温は 40°C 以上となることもしばしば起こりうることであり、このような倉庫中で保管する場合、数ヶ月毎の補充電が必要となる。

【0007】

そして、補充電が必要となった場合、電池を一旦開梱し、補充電した後、再度梱包する作用が必要である。このような作業は手作業とならざるを得ず、これに係る費用（作業工数、補充電設備や補充電に必要な電力料金）や時間も膨大なものがあり、電池のコストを増大させていた。

【特許文献1】 特開昭52-93930号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記したようなPb-Ca系合金を格子体に用いた鉛蓄電池において、その流通過程で長期間保管した場合における自己放電を抑制するものである。さらに、補充電作業の頻度を低減することによって、蓄電池のコストを低減するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記した課題を解決するために、本発明の請求項1に係る発明は、正極板および負極板

がP b－C a系合金からなる格子体を備え、正極板および負極板の少なくとも一部が電解液より露出した状態で保管し、使用時に電解液を補充して、電解液量を正極板、負極板およびこれら極板を集合溶接するストラップを浸漬するよう設定された所定電解液量とする鉛蓄電池であって、この保管状態における電解液の硫酸濃度を7～27wt%としたことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0010】

本発明の請求項2に係る発明は、請求項1の鉛蓄電池において、保管時の電解液量を所定電解液量の35wt%以下としたことを特徴とするものである。

【0011】

また、本発明の請求項3に係る発明は、請求項1もしくは請求項2の鉛蓄電池において、保管時の電解液中にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の硫酸塩を含むことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【発明の効果】

【0012】

前記した本発明の構成によれば、鉛蓄電池の保管中に発生する自己放電を抑制できる。したがって、補充電作業の頻度を低減したり、補充電電氣量を削減できる。また、電解液量を制限することにより、保管時の電池重量が低減できるため、電池の輸送コストや保管コスト等の流通に係るコストを低減できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

本発明による鉛蓄電池1はP b－C a合金からなる正極格子（図示せず）と負極格子（図示せず）を有している。これら正極格子と負極格子には活物質が充填され、それぞれ正極板2および負極板3を構成している。正極板2、負極板3とセパレータ4とが組み合わせられ、極板群6を構成している。

【0015】

極板群6は電槽7に収納され、電槽7の開口部は蓋8で覆われる。本発明の鉛蓄電池1は、保管状態における電解液面5を、正極板2および負極板3の少なくとも一部が電解液より露出した状態とする。そして、この保管状態における電解液の硫酸濃度を7～27wt%とする。また、保管状態の電解液量は正極板2、負極板3およびこれら極板を集合溶接するストラップ2'、3'を浸漬するよう設定された所定の電解液量の35wt%以下とすることが好ましい。したがって、この所定の電解液量の場合の液面（所定電解液面A）は図1に示したとおりとなる。

【0016】

このような本発明の構成により、正極および負極の格子合金にP b－C a系合金を用いた鉛蓄電池は、自己放電は抑制されるが、本発明のようにさらに電解液を減らし、極板の少なくとも一部が電解液から露出した状態とし、かつ電解液の硫酸濃度を7～27wt%とすることにより、自己放電をさらに抑制できる。また、保管時の電解液中に、硫酸ナトリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の硫酸塩を添加することにより、補充電における充電受入性が改善され、補充電後の放電容量が増加する。

【0017】

なお、本発明の鉛蓄電池を、電解液量が制限された状態で保管する間、大気中の酸素が液口や排気栓を通して電池内に流入し、負極活物質を酸化させないように、従来の即用式鉛蓄電池と同様、液口9にシールを貼りつけたり、密閉栓を装着することにより、液口9を密閉することは言うまでもない。

【0018】

そして、保管が終了し、鉛蓄電池1をはじめて使用する時点で、液口9に貼りつけたシールや密閉栓を取外し、液口9より電解液を補充し、電解液面を所定電解液面（図2における電解液面A）に調整する。また、同時に電解液中の硫酸濃度を所定濃度に調整する。

【0019】

ここで、所定電解液面Aは少なくとも、正極板2、負極板3およびストラップ2′, 3′をすべて浸漬する位置に設定される。また、特に負極板3を集合溶接するストラップ3′が電解液面から露出し、かつ大気中の酸素と接触する状態となった場合、ストラップ3′と極板耳との溶接部やストラップ3′が腐食する場合があるためである。

【0020】

電解液面や電解液中の硫酸濃度を所定の値に調整した後、液口に排気栓を装着することは従来の即用式鉛蓄電池と全く変わるところはない。

【0021】

本発明の鉛蓄電池の保管中における電解液面の調整は以下のような手順で行うことができる。すなわち、未注液状態の鉛蓄電池1の液口9から電解液を注液し、鉛蓄電池1の電槽化成を行う。このとき電槽化成終了後の電解液の硫酸濃度が7～27wt%となるよう、注液時する電解液の硫酸濃度をすれば、後工程における硫酸濃度の調整作業が不要となり、好都合である。電槽化成終了後、電池を反転させたり、吸出し等の方法により液口9を介して電解液を電池外に排出すれば良い。

【0022】

上述の構成を有する本発明の鉛蓄電池は、その保管状態における自己放電が抑制できる。そして、長期間の保管で必要であった補充電の頻度を少なし、補充電に係る諸費用を低減したり、あるいは省くことができる。また、電解液量は少なく電池重量が軽量化されているため、鉛蓄電池の輸送保管の面でも好ましい。

【0023】

なお、本発明の鉛蓄電池は自己放電の抑制を目的として、正極、負極ともにPb-Ca合金を用いるが、正極格子-活物質間での不動態層の形成を抑制するため、正極格子体の表面の一部にPb-Sn合金層や、自己放電特性に殆ど影響しない程度の量のSbを含むPb-Sb合金層を形成することもできる。

【0024】

なお、本発明の効果を得る上で、電解液量の下限値を限定する必要はないが、電池を反転したり、液口から電解液を吸い出すといった手法を用いた場合、所定電解液量の10～35wt%程度の電解液が残存する。

【実施例】

【0025】

以下、実施例により、本発明の効果を説明する。

【0026】

表1に示すような構成で12V48Ahの始動用鉛蓄電池を組み立て、40℃雰囲気下で6ヶ月放置し、放置後の20時間率放電持続時間（残存放電持続時間）を測定した。そして、回復充電を行った後、20時間率放電持続時間（回復放電持続時間）を測定した。

【0027】

【表 1】

電池	放置試験中の電解液量 *(ml/セル)	放置試験における 電解液中の硫酸 ナトリウムの有無	電解液中の硫酸濃 度 (wt%)	40°C6ヶ月放置後		備考
				残存放電持続時間 (時間)	回復放電持続時間 (時間)	
A	700	無	37	16.2	20.1	比較例
A'	↑	有	37	16.2	20.1	↑
B1	350	無	5	16.7	19.2	↑
B2	↑	↑	7	17.7	20.2	本発明例
B3	↑	↑	27	17.8	20.2	↑
B4	↑	↑	37	16.4	20.1	比較例
C1	245	無	5	16.7	18.9	↑
C1'	↑	有	5	16.8	19.0	↑
C2	↑	無	7	18.1	20.2	本発明例
C2'	↑	有	7	18.3	20.6	↑
C3	↑	無	27	18.6	20.5	↑
C3'	↑	有	27	19	20.6	↑
C4	↑	無	37	16.3	20.4	比較例
C4'	↑	有	37	16.3	20.4	↑
D1	70	無	5	16.9	19.0	↑
D2	↑	↑	7	18.1	20.2	本発明例
D3	↑	↑	27	18.2	20.6	↑
D4	↑	↑	37	16.8	20.1	比較例

*電解液量700ml/セルは正極板および負極板がすべて電解液に浸漬した状態

電解液量350ml/セルは正極板および負極板の下部の極板高さ寸法の75%が電解液に浸漬した状態

電解液量245ml/セルは正極板および負極板の下部の極板高さ寸法の50%が電解液に浸漬した状態

電解液量70ml/セルは正極板および負極板の下部の極板高さ寸法の15%が電解液に浸漬した状態

【0028】

比較例の電池Aおよび電池A'は未化成状態の鉛蓄電池（以下、未化成電池）に硫酸濃度34wt%の電解液を注液し、端子間に通電することにより、電槽化成を行った。電槽化成後、電解液面を図1および図2における所定電解液面Aとした。この状態において、正極板2、負極板3およびこれらを集合溶接するストラップ2', 3'はすべて電解液に浸漬された状態である。なお、この時の電解液量は、1セル当たり700mlである。また、この時の電解液の硫酸濃度を37wt%とした。なお、電池A'については保管時の電解液中に10g/lの硫酸ナトリウムを添加した。

【0029】

その後、液口に排気栓を装着して比較例の電池Aおよび電池A'とした。なお、排気栓は電池内部で発生したガスを電池外に排出するための排気通路が設けられている。また、排気栓には電解液面の揺動によっても、容易に電解液が電池外に溢れないよう、防沫板が設けられているものを用いた。

【0030】

なお、未化成電池は、正極にPb-0.06wt%Ca-1.30wt%Sn合金、負極にPb-0.06wt%Ca-0.30wt%Sn合金からなるエキスパンド格子を使用した極板を用い、正極5枚および負極6枚で構成された極板群6を備え、セパレータ4として孔径数 μ m以下の微孔を有したポリエチレン製袋状セパレータ4を用い、この袋状セパレータ4に負極板3を収納したものを用いた。

【0031】

比較例および本発明例の電池は、上述の未化成電池に硫酸濃度34wt%の電解液を注液し、端子間に通電して電槽化成を行った。電槽化成終了後、電解液中の硫酸濃度を表1に示したそれぞれの電池毎の設定値（5～37wt%）に調整した。その後、電解液の一部を電池外に排出することにより、電解液量を表1に示したそれぞれの電池毎に設定値に調整した。電解液量350ml、245mlおよび70mlは所定電解液量（700ml）のそれぞれ50wt%、35wt%および10wt%に相当する量である。液口をポリプロピレン樹脂の粘着テープで覆うことにより、密封した。

【0032】

なお、電解液量を所定電解液量の50wt%（350ml）、35wt%（245ml）および10wt%（70ml）とした場合、それぞれの電解液面は、正極板および負極板の下部を基点としてこれら極板の高さ寸法のそれぞれ75%、50%、15%の位置と

なった。

【0033】

上述によって得た比較例の電池と比較例および本発明例の電池を40℃恒温室中で6ヶ月間放置した。比較例および本発明例の電池は、液口を覆う粘着テープを剥離し、液口から電解液を補充した。補充後の電解液面は図2に示す電解液面Aに設定し、電解液中の硫酸濃度を37wt%に調整した。

【0034】

液面と硫酸濃度の調整後、電解液面および硫酸濃度の組み合わせ毎に、保管時の電解液中に硫酸ナトリウムを含有させたものと、含有させないものを作成した。なお、硫酸ナトリウムを添加した電池について、その添加量は比較例の電池A'と同様、保管時の電解液体積に対して10g/lとした。

【0035】

その後、各電池について、25℃中で20時間率放電を行い、残存放電持続時間を測定した。その後、同じく25℃中で回復充電(14.8V定電圧、最大電流25A、充電時間12時間)を行った。充電終了後、各電池を再び20時間率放電し、回復放電持続時間を測定した。その結果を前述の表1に示す。

【0036】

表1に示した結果から、電解液量を所定量の35wt%以下とした本発明例の電池C2、電池C2'、電池C3、電池C3'、電池D2、および電池D3は40℃で6ヶ月放置した後でも比較例の電池に対して良好な残存放電持続時間を有している。電解液量を制限することにより、電解液と活物質との接触面積が少なくなり、自己放電が抑制できたと推測できる。

【0037】

一方、電解液中の硫酸濃度を5wt%とした場合、自己放電は少なく、残存放電持続時間は長くなるものの、回復放電持続時間が低下する傾向にあるため、電解液中の硫酸濃度は少なくとも7wt%以上とすることが好ましい。

【0038】

また、電解液中の硫酸ナトリウムの有無は残存放電持続時間に殆ど影響を及ぼさないものの、回復放電持続時間が増大する傾向にあった。特に、保管時の電解液の硫酸濃度7wt%以上で、硫酸濃度が低い電池であるほど、回復放電持続時間の増大効果はより顕著であった。

【0039】

本発明のように、電解液量と電解液中の硫酸濃度を制限することによって自己放電を抑制する場合、硫酸イオン量が制限されるため、電池の充電受入性と、回復放電持続時間が低下する傾向にある。このような状態において硫酸ナトリウムを添加することにより、硫酸イオンが補給されるため、充電受入性の低下が抑制され、回復放電持続時間が長くなる。

【0040】

また、本実施例では硫酸イオンの補給手段として硫酸ナトリウムを用いたが、アルカリ金属やアルカリ土類金属といった、鉛蓄電池の自己放電特性を低下させない金属の硫酸塩を用いれば良い。なお、これらの硫酸塩の添加量は、硫酸ナトリウムを添加する場合、5~20g/l程度に設定すればよい。硫酸ナトリウムが5g/l未満の領域では、添加した効果がそれほど顕著に得られない。また、20g/lを超える領域では、放電持続時間の低下が見られるため、好ましくない。

【0041】

なお、本発明の電池C3の場合、保管時の電解液量は1セル当たり245mlである。硫酸濃度27wt%の電解液密度は25℃において約1.184g/mlであるため、電解液重量は電池1個当たり約1740gとなる。一方、比較例の電池Aの保管時の電解液量は700mlであり、硫酸濃度37wt%の電解液密度は25℃において、約1.273g/mlであるため、電解液重量は電池1個当たり約5350gとなる。したがって、

保管時における電池重量が大幅に低減でき、輸送コストや保管コストといった流通コストの面で有利である。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明は鉛蓄電池における自己放電を顕著に抑制し、保管中における補充電等の保守管理の工数を削減し、また、重量も低減できるからより輸送・保管も容易になるという効果を有し、特に車両用の鉛蓄電池に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0043】

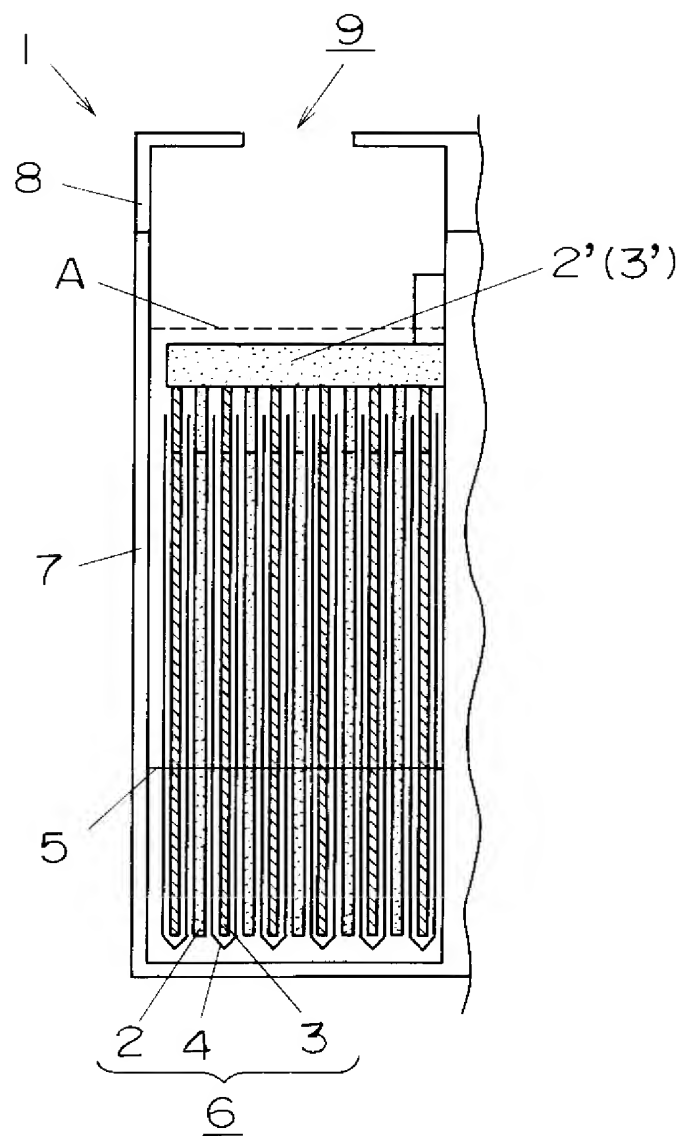
【図1】 本発明の鉛蓄電池を示す断面図

【図2】 本発明の鉛蓄電池を示す断面図

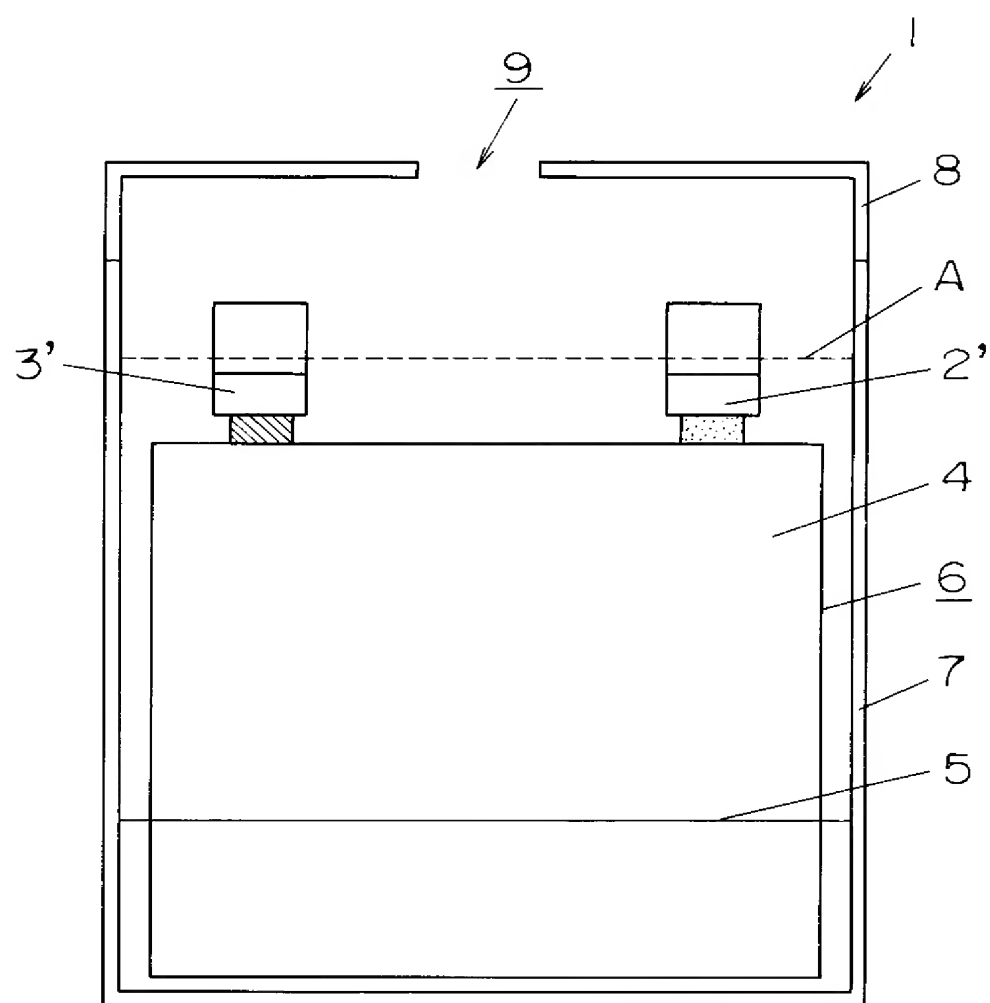
【符号の説明】

【0044】

- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
- 2' (正極) ストラップ
- 3 負極板
- 3' (負極) ストラップ
- 4 セパレータ (袋状セパレータ)
- 5 電解液面
- 6 極板群
- 7 電槽
- 8 蓋
- 9 液口
- A 所定電解液面



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛蓄電池の保管中に発生する、自己放電による容量低下を抑制し、容量低下した場合に行っていた電池の補充電頻度を削減したり、不要とすることにより、補充電に必要な諸費用の削減を図り、保管中における電池重量を軽量化することにより、輸送・保管に係る費用を削減すること。

【解決手段】 正極板および負極板がP b－C a系合金からなる格子体を備え、正極板および負極板の少なくとも一部が電解液より露出した状態で保管し、使用時に電解液を補充して、電解液量を正極板、負極板およびこれら極板を集合溶接するストラップを浸漬するよう設定された所定電解液量とする鉛蓄電池であって、この保管状態における電解液の硫酸濃度を7～27wt%とする。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社